

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-287864

(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.Cl.

C09K 3/00

B01D 11/04

C22B 23/00

C22B 26/12

(21)Application number : 09-095949

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.1997

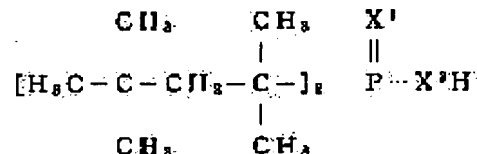
(72)Inventor : WATANABE TSUTOMU  
SUGIYA TADASHI  
SANO NATSUHIRO

## (54) RECOVERY OF VALUABLE METAL FROM ACTIVE MATERIAL OF POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the recovery of a valuable metal such as cobalt or nickel from an active material of a positive electrode for a lithium ion secondary battery at a high extraction ratio by bringing a metal extracting agent into contact with an eluate prepared by adding a mineral acid-containing liquid to the active material of the positive electrode.

SOLUTION: (B) A mineral acid or a mixture liquid thereof with hydrogen peroxide is added to (A) an active material of a positive electrode for a lithium ion secondary battery and the obtained eluate is then separated. An organic solvent containing (C) a metal extracting agent such as a compound represented by the formula (X1 and X2 are each O or S) is subsequently brought into contact with the separated eluate to carry out the extraction and separation treatment. The mineral acid is then brought into contact with the phase of the extracted organic solvent to perform the reverse extraction separation. The operations are preferably carried out by using the components A and B so as to provide (1:1:1) to (1:5:5) molar ratio of the valuable metal in the component A, mineral acid in the component B and hydrogen peroxide.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

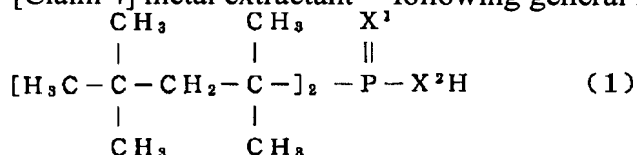
## [Claim(s)]

[Claim 1] The recovery approach of the valuable metal from the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries characterized by consisting of the 3rd process which the organic solvent which contains metal extractant the 1st process in the eluate which separates an eluate, and which was subsequently separated is contacted, and performs extraction separation processing, and which a mineral acid is contacted subsequently to an extract organic solvent phase, and carries out back extraction separation the 2nd process after adding the mixed liquor of a mineral acid or a mineral acid, and a hydrogen peroxide to the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries.

[Claim 2] The recovery approach of the valuable metal from the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries according to claim 1 characterized by collecting valuable metals of a different kind separately by performing the process which the organic solvent which contains metal extractant further is contacted to the raffinate (water-solution phase) which passed through the 2nd process, and performs extraction separation processing to it, and the process which a mineral acid is contacted subsequently to an extract organic solvent phase, and carries out back extraction separation.

[Claim 3] The recovery approach of the valuable metal from the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries according to claim 1 or 2 characterized by \*\*\*\*\* given to the 2nd process after a reducing agent decomposes the hydrogen peroxide which remains in the elution solution separated at the 1st process.

[Claim 4] metal extractant -- following general formula (1): -- [Formula 1]



(X1 and X2 show an oxygen atom or a sulfur atom among a formula.) However, even if Xtwo are the same as Xone, they may differ. The recovery approach of the valuable metal from the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries given in any 1 term of the claim 1 thru/or the 3rd term which is the bis (1,1,3,3-tetramethylbutyl) phosphinic acid compound expressed.

[Claim 5] The recovery approach of the valuable metal from the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries given in any 1 term of the claim 1 thru/or the 4th term whose mole ratio of the valuable metal in the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries, a mineral acid, and a hydrogen peroxide is within the limits of 1:1:1-1:5:5, respectively.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the recovery approach of a valuable metal from the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the need is quickly extended centering on a cellular phone, PHS, and a portable personal computer from the description that a rechargeable lithium-ion battery is expensive and its energy density is small and that it is lightweight. Furthermore, being utilized as a source of power of an electric vehicle is also expected as a large-sized medium for energy storages from now on. LiCoO<sub>2</sub> and LiNiO<sub>2</sub> in which a rechargeable lithium-ion battery has high electromotive force as the positive-electrode material, and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> etc. -- a lithium content transition-metals oxide uses -- having -- \*\*\*\* -- current and LiCoO<sub>2</sub> that composition is comparatively easy and stable It is mainly adopted as the positive electrode.

[0003] However, nickel etc. is a rare metal about Co at first in a roll, and it is very important as the deployment approach of a resource that these have high ingredient cost and collect these noble metals from problems, such as economic resource maldistribution. Until now, some methods of collecting noble-metals atoms, such as Co, from a waste lithium secondary battery are proposed as an approach of collecting these noble metals. For example, a used rechargeable battery is roasted and then it grinds, it roasts similarly and grinds, and subsequently, a screen analysis opium poppy and after carrying out acid treatment, the approach (JP,6-322452,A, JP,6-346160,A, JP,7-245126,A) of carrying out magnetism sorting of a screen analysis opium poppy or the minus sieve, the approach (JP,7-207349,A) of adding alkali and carrying out precipitate recovery of Co, the nickel, etc. as a carbonate and a hydroxide, etc. are mentioned.

[0004] Moreover, although it considers as the approach of carrying out purification separation of nickel and the cobalt and the solvent extraction method is known for some time, the dialkyl phosphinic acid compound (JP,57-73142,A, JP,57-73143,A, JP,61-44139,A, JP,1-315384,A, JP,6-264156,A) guided, for example from the first - third class amine or the approach (JP,50-57022,A, JP,54-68720,A) using quarternary ammonium salt, and a dialkyl phosphine is known. Moreover, when manufacturing positive-electrode agents, such as a cobalt acid lithium, the need of collecting cobalt from the waste cobalt acid lithium by off spec., a manufacture mistake, etc. which separated from the value of standard of a rechargeable lithium-ion battery etc. is coming out.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a result of inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned fact about the separation recovery approach of the noble metals which exist in the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries, by contacting valuable metal extractant, this invention persons checked that the separation recovery of each valuable metal could be carried out to the eluate in which this compound was dissolved with the mixed liquor of a mineral acid or a mineral acid, and a hydrogen peroxide, and completed this invention to it.

[0006]

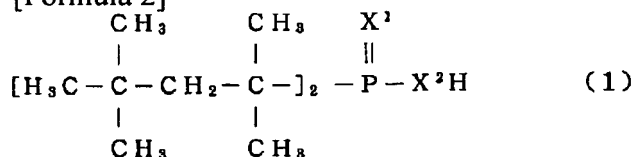
[Means for Solving the Problem] Namely, after the 1st [ the ] adds the mixed liquor of a mineral acid or a mineral acid, and a hydrogen peroxide to the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries in this invention, The 2nd process which is contacted to the organic solvent which contains metal extractant the 1st process in the eluate which separates an eluate, and which was subsequently separated, and performs extraction separation processing, Subsequently, the recovery approach of the valuable metal from the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries characterized by becoming an extract organic

solvent phase from the 3rd process which a mineral acid is contacted and carries out back extraction separation is offered.

[0007] The 2nd of this invention further again to the raffinate (water-solution phase) which passed through the 2nd aforementioned process The process which is contacted to the organic solvent which furthermore contains metal extractant, and performs extraction separation processing, Subsequently, the above characterized by collecting valuable metals of a different kind separately is provided with the recovery approach of the valuable metal from the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries of a publication by performing the process which a mineral acid is contacted to an extract organic solvent phase, and carries out back extraction separation.

[0008] Furthermore, the 3rd of this invention offers the recovery approach of the valuable metal from the aforementioned positive active material for rechargeable lithium-ion batteries characterized by \*\*\*\*\* given to the 2nd process, after disassembling the hydrogen peroxide which remains in the elution solution separated at the 1st process with a reducing agent. Furthermore, the 4th of this invention is following general formula (1): [0009] as metal extractant.

[Formula 2]



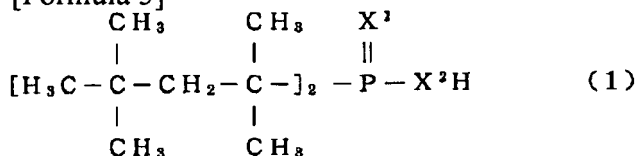
[0010] (X1 and X2 show an oxygen atom or a sulfur atom among a formula.) However, even if Xtwo are the same as Xone, they may differ. The recovery approach of the valuable metal from the aforementioned positive active material for rechargeable lithium-ion batteries which uses the bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phosphinic acid compound expressed is offered.

[0011] The 5th of this invention offers the recovery approach of the valuable metal from the aforementioned positive active material for rechargeable lithium-ion batteries that the mole ratio of the valuable metal in the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries, a mineral acid, and a hydrogen peroxide is within the limits of 1:1:1-1:5:5, respectively further again.

[0012]

[Embodiment of the Invention] the positive active material for \*\* rechargeable lithium-ion batteries set as the object of the processing in the approach of this invention of explaining this invention to a detail further below -- \*\*\*\*\* -- material -- LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> etc. -- substandard off spec. \*\* of the defective generated out of production processes, such as a lithium content transition-metals oxide, or the sampling inspection processing article on quality control, and a product etc. is said. although the valuable metal in a rechargeable lithium-ion battery positive-electrode agent changes also with classes of rechargeable lithium-ion battery positive-electrode agent, for example they are aluminum, and Co, nickel and Mn ("henceforth Co etc.") -- mainly -- LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and LiNix Coy O<sub>2</sub> from -- valuable metal components, such as Co brought about, are said. Although the valuable metal extractants out of the compound which this invention requires are phosphorus-containing \*\*\*\*\* and a carboxylic-acid compound, an alkyl sulfonic-acid compound, the third class amine compound, and a chelate system compound, they are phosphorus-containing compounds preferably, and they are general formula (1): [0013] still more preferably.

[Formula 3]



[0014] They are the bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phosphinic acid compound expressed, for example, screw-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phosphinic acid, screw-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) mono-thio phosphinic acid, screw-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) dithio phosphinic acid, etc. (as X1 and X2 were defined above).

[0015] As other valuable metal extractants, moreover, a phosphorus-containing compound, for example, a G (2-ethylhexyl) phosphoric acid, A G (n-butyl) phosphoric acid, a G (n-propyl) phosphoric acid, a G (n-amy) phosphoric acid, A G (2-ethyl butyl) phosphoric acid, a G (2-ethyl DESHIRU) phosphoric acid, Phosphoric ester, such as a G (2-ethyl dodecyl) phosphoric acid and a screw-(2, 4, 4, - trimethyl pentyl) phosphoric

acid, 2-ethylhexyl phosphonic acid-Monod 2-ethylhexyl ester, 1-methyl heptyl phosphonic acid-Monod 1-methyl heptyl ester, Phosphonate, such as 1-methyl heptyl phosphonic acid-Monod 2-ethylhexyl ester, G (2, 4, and 4-trimethyl pentyl) phosphinic acid, G (2-ethylhexyl) phosphinic acid, G (n-octyl) phosphinic acid, G (2-methyl-5-hexenyl) phosphinic acid, G (p-methylcyclohexyl) phosphinic acid, G (cyclohexyl) phosphinic acid, A diphenylphosphine acid, G (p-ethyl phenyl) phosphinic acid, Phosphinic acid, such as G (p-methylphenyl) phosphinic acid, G (2-methyl-5-hexenyl) phosphinic acid, G (2-methyl-5-hexenyl) phosphinic acid, and G (2-methyl-5-hexenyl) phosphinic acid, etc. is mentioned. Moreover, as a carboxylic acid compound, it is Versatic 9. Versatic 911, a naphthenic acid, etc. are mentioned. As an alkyl sulfonic acid compound, a tree n-octyl amine, a Tori-iso octyl amine, a tree n-DESHIRU amine, a Tori-isodecyl amine, the Tori-dodecyl amine, a Tori-tridecyl amine, an N-DESHIRU-N-octyl-dodecyl amine, etc. are mentioned, for example as 5, 8-dinonyl naphthyl sulfuric acid, and the third class amine.

[0016] As a chelate compound, it is [ - It is 5. / - It is a nonyl benzyl phenon oxime and 5. / - It is nonyl. / - It is salicyl aldoxime and 2. / - It is hydroxy. / - It is 5. / - A nonyl acetophenone oxime etc. is mentioned. ] 2. - It is dodecyl salicyl aldoxime and 2. Hydroxy - 5 - A dodecyl benzophenone oxime, 2 - Hydroxy - 5 - A nonyl benzophenone oxime, 2 - Hydroxy - 3 - Chloro - 5 - A nonyl benzophenone oxime, 5 - - It is hydroxy.

[0017] The recovery approach of the valuable metal which is the description of this invention to the positive active material for (1) rechargeable lithium-ion batteries The 1st process which separates an eluate after adding the mixed liquor of a mineral acid or a mineral acid, and a hydrogen peroxide, (2) -- the 2nd process which the organic solvent containing metal extractant is contacted to the eluate subsequently separated, and performs extraction separation processing to it, and (3) -- it is the recovery approach which a mineral acid is contacted further and carries out back extraction separation subsequently to an extract organic solvent phase and which becomes more the 3rd process.

[0018] When other valuable metals furthermore remain in addition in the raffinate (water-solution phase) in the 2nd process of the above (2) The process which it is made the conditions suitable for extracting the valuable metal which remains, and the organic solvent containing metal extractant is contacted further, and performs extraction separation processing (2'), Subsequently, it is the approach of performing the process (3') which a mineral acid is contacted further and carries out back extraction separation to this extract organic solvent phase, and collecting valuable metals of a different kind separately to it.

[0019] This 1st process becomes important [ dissolving positive active material with the mixture of a mineral acid or a mineral acid, and a hydrogen peroxide first ]. The mineral acids to be used are a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, a hydrofluoric acid, etc., and especially if it can obtain industrially, they will not be restricted. It cannot dissolve only by the mineral acid, and unless it is the mixed water solution of a mineral acid and a hydrogen peroxide, it cannot be made to dissolve completely, even if it is which compound when Co and nickel exist as a \*\*\*\*\* element in the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries. This is considered to dissolve in an acidic solution by returning the oxidation number of Co and nickel to divalent from trivalent according to the reducing power of the hydrogen peroxide under acid coexistence. Although the manganic acid lithium of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  grade can be dissolved only by the mineral acid to it, the thing containing Part Co or nickel needs to add a hydrogen peroxide similarly.

[0020] Although especially the reaction and melting temperature of this positive active material and mineral acid or a mineral acid, and the mixture of a hydrogen peroxide are not the objects limited, it is 25-60 degrees C preferably, and 0-100 degrees C of reaction / dissolution time amount are usually 0.5 - 2 hours preferably for 5 minutes to 10 hours. moreover, the mole ratio at the time of a reaction and the dissolution of the valuable metal in positive active material, a mineral acid, and a hydrogen peroxide -- respectively -- 1:1:1-1:5:5 -- it is 1:1:1-1:2:2 preferably. Since the amount of the hydrogen peroxide to be used dissolves this positive active material completely, many amounts of the hydrogen peroxide to be used are so good that there are, but since it becomes a problem in the case of next solvent extraction, it is necessary to press down a residual hydrogen peroxide to the minimum.

[0021] Survival of a hydrogen peroxide oxidizes divalent cobalt ion to trivalent easily. As for trivalent cobalt ion, it is desirable to remove the hydrogen peroxide which remains from oxidizing extractant and a diluent, and especially the diluent of a hydrocarbon system becoming a carboxylic acid in part in response to oxidization during the use over a long period of time, and becoming the cause which causes the problem of the fall of phase separation or selectivity in the case of an extract as much as possible by the strong oxidizing power of \*\*\*\*. in order [ therefore, ] to disassemble the hydrogen peroxide which remains in this solution when a hydrogen peroxide is used -- a ten to 1000 time mol -- the reducing agent of a mol is added

ten to 100 times preferably. The reducing agents to be used are an ascorbic acid, sodium hypophosphite, a sodium hydrogensulfite, etc., and especially if it can obtain industrially, they will not be restricted. 0-100 degrees C of reaction temperature at this time are usually 25-60 degrees C preferably, and reaction time is usually 0.5 - 2 hours preferably for 5 minutes to 10 hours.

[0022] Subsequently, the 2nd process contacts the separated eluate to the organic solvent containing this metal extractant, and performs extraction separation processing. Metal extractant is not especially restricted that what is necessary is just to choose a phosphinic acid compound if needed, although it can dissociate easily and screw-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phosphinic acid can recover by adjusting pH of a solution, when Co and nickel live together in a solution, although the extractant mentioned above can be used.

[0023] Although especially the organic solvent of this extractant is not restricted, its organic solvent unnecessary in the water usually used, such as aliphatic series systems, such as toluene, a xylene, the aromatic series system of benzene \*\*, a hexane, a heptane, an octane, kerosine, and n-paraffin, for example is usable. These organic solvents may mix one sort or two sorts or more. the mixing ratio (weight) of the above-mentioned extractant and a diluent -- 1:99-99:1 -- 5:95-50:50 are preferably desirable. although especially the volume ratio of the above-mentioned acid-treatment liquid in the case of an extract and an extracting solvent is not what is limited -- usually -- 20:1-1:20 -- 5:1-1:5 are desired preferably. Extract temperature has preferably desirable 20-70 degrees C 10-100 degrees C. Extract time amount is 30 minutes - 1 hour preferably for 5 minutes to 2 hours.

[0024] Moreover, in the case of the above-mentioned solvent extraction, in order to improve phase separation, additives, such as higher alcohol and neutral phosphoric ester, can also be added to an extraction system. As higher alcohol, iso decanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-ethyl -1 hexanol, 1-nonanol, 1-undeca Norian, 1-dodecanol, cyclopentanol, a cyclohexanol, etc. are mentioned, for example.

[0025] As neutral phosphoric ester, tributyl phosphate, butyl phosphonic acid dibutyl ester, dibutyl phosphine dibutyl ester, tricresyl phosphate, tributyl phosphine oxide, trioctyl phosphine oxide, etc. are mentioned, for example. the amount of the above-mentioned additive used -- an extracting solvent -- receiving -- one to 50 capacity % -- 2 - 20 capacity % is desired preferably.

[0026] Subsequently, a mineral-acid water solution is contacted to the extract organic solvent phase containing a valuable metal as the 3rd process, and back extraction separation is carried out. the mineral acid to be used -- a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, etc. -- it is -- the mixed rate (volume) with the organic phase -- 20:1-1:20 -- 5:1-1:5, and 10-100 degrees C of back extraction temperature are 20-70 degrees C preferably. Extract time amount is 0.5 - 1 hour preferably for 5 minutes to 2 hours. By this processing, back extraction of the valuable metal is carried out into the aqueous phase, and valuable metals are further collected from this aqueous phase. The organic phase after back extraction is again used for an extract, and can be used repeatedly. Since the collected valuable metal is a high grade article, it becomes possible to use it again as a raw material for lithium secondary batteries.

[0027] Moreover, the raffinate after an extract (aqueous phase) is the lithium solution of a high grade, and separation purification can be carried out by well-known approaches, such as adding a sodium carbonate or/and a sodium hydrogencarbonate. Although carried out by the extract approach's carrying out contact mixing of the water solution which contains a valuable metal for the organic solvent which usually contains extractant, and extracting a desired valuable metal from this water solution to an organic solvent phase alternatively, as for the contact approach, it is industrially desirable to carry out multistage processing continuously using equipment like a mixer settler.

[0028]

[Example] Hereafter, an example explains this invention further.

(Example 1) LiCoO<sub>2</sub> 6.50g (66.3mmol), 10ml of 16-N sulfuric acids, and 85ml of pure water obtained from the substandard article of the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries are put into the four 300mL(s) opening flask equipped with the agitator, the thermometer, the dropping funnel, and the capacitor, and 5.0g of hydrogen peroxide solution was dropped at the room temperature 35%. After dropping, at 100 degrees C, a 1-hour reaction and after carrying out elution and cooling an eluate to a room temperature, the cobalt acid lithium of non-elution was carried out the \*\* exception. The weight of the cobalt acid lithium of residue showed in the eluate that 90% of cobalt acid lithium was dissolving. Moreover, when this eluate was titrated in 1/10-N potassium permanganate water solution, 100 ppm of hydrogen peroxides remained. Then, the hydrogen peroxide which adds 90.6mg (0.515mmol) of ascorbic acids to this water solution, and remains was returned. After having mixed the water solution after the above-mentioned reduction processing, and n-hexane solution which contains extracting solvent \*\*\*\* bis (1,1,3,3-tetramethylbutyl) phosphinic acid 14.5% of the weight by the O/A volume ratio 1:1, and aqueous

ammonia's having adjusted pH to 5.4 28% and contacting a 300mL Erlenmeyer flask at a room temperature for 1 hour, this organic phase and the aqueous phase were moved to the separating funnel, and were put for 30 minutes, and liquids were separated. After having mixed this organic phase and 1-N sulfuric-acid water solution by the O/A volume ratio 1:1, having made the 300mL Erlenmeyer flask contact at a room temperature for 1 hour, performing back extraction to it and putting on it gently for 30 minutes, an organic phase and the aqueous phase were separated. The cobalt ion concentration in the aqueous phase after an extract and the aqueous phase after back extraction was measured with the ICP analysis method, and lithium ion concentration was measured by atomic absorption analysis. A result is shown in Table 1.

[0029] (Example 2)  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  5.00g (51.0mmol), 10ml of 16-N sulfuric acids, and 85ml of pure water are put into the four 300mL(s) opening flask equipped with the agitator, the thermometer, the dropping funnel, and the capacitor, and 5.0g of hydrogen peroxide solution was dropped at the room temperature 35%. It carried out a 1-hour reaction and elution at 100 degrees C after dropping, and the eluate was cooled to the room temperature. When this eluate was titrated in 1/10-N potassium permanganate water solution, the hydrogen peroxide remained 4.23%. Then, the hydrogen peroxide which adds 38.3g (218mmol) of ascorbic acids to this eluate, and remains was returned (the 1st process). The water solution after this reduction processing and n-hexane solution which contains the bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phosphinic acid which is an extracting solvent 14.5% of the weight were mixed by the O/A volume ratio 1:1, pH of contact was adjusted to 5.3, and cobalt was extracted (the 2nd process). After having mixed 1-N sulfuric-acid water solution by the O/A volume ratio 1:1, having contacted this organic phase at the room temperature for 1 hour, performing back extraction and putting for 30 minutes, an organic phase and the aqueous phase were separated and separation recovery of the cobalt was carried out (the 3rd process).

[0030] Furthermore, after having mixed the raffinate after a cobalt extract at the 2nd process containing nickel (water-solution phase), and n-hexane solution which contains the bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phosphinic acid which is an extracting solvent 14.5% of the weight by the O/A volume ratio 1:1, and aqueous ammonia's having adjusted pH to 8.5 28% and contacting at a room temperature for 1 hour, an organic phase and the aqueous phase were moved to the separating funnel, and were put for 30 minutes, and liquids were separated (the 2' process). After having mixed 1-N sulfuric-acid water solution by the O/A volume ratio 1:1, having contacted this organic phase at the room temperature for 1 hour, performing back extraction and putting for 30 minutes, an organic phase and the aqueous phase were separated and separation recovery of the nickel was carried out from the raffinate after a cobalt extract (the 3' process). A result is shown in Table 1.

[0031] (Example 3) Put  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  5.00g (39.7mmol), 10ml of 16-N sulfuric acids, and 85ml of pure water into the four 300mL(s) opening flask equipped with the agitator, the thermometer, the dropping funnel, and the capacitor, it was made to react at 100 degrees C for 1 hour, and reaction mixture was cooled to the room temperature. The water solution after this processing and n-hexane solution which contains the bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phosphinic acid which is an extracting solvent 14.5% of the weight were mixed by the O/A volume ratio 1:1, and it carried out like the example 1 except having adjusted pH of contact to 8.09. A result is shown in Table 1.

[0032] (Example 4) The xylene solution of 20.5% of the weight of a Tori-iso octyl amine was used for the extracting solvent, and it carried out like the example 1 except having adjusted pH of contact to 0.8. A result is shown in Table 1.

[0033] (Example 5) an extracting solvent -- 20.0% of the weight of 5 and 8-diethyl-7-hydroxy-6-dodeca -- non, it carried out like the example 1 using the kerosine solution of an oxime except having adjusted pH of contact to 6.1. A result is shown in Table 1.

[0034] (Example 6) The kerosine solution of 11.7% of the weight of a naphthenic acid was used for the extracting solvent, and it carried out like the example 1 except having adjusted pH of contact to 8.4. A result is shown in Table 1.

[0035] (Example 7) The kerosine solution of 16.1% of the weight of a G (2 ethylhexyl) phosphoric acid was used for the extracting solvent, and it carried out like the example 1 except having adjusted pH of contact to 6.5. A result is shown in Table 1.

[0036]

[Table 1]

表 1 各工程におけるコバルト、リチウムイオン重量(mg)

		Co		Li	
		有機相	水相	有機相	水相
実施例 1	第一工程	溶解前LiCoO <sub>2</sub> 中の金属イオン重量	3912	458.3	
		残査中の金属イオン重量	396.0	46.39	
		硫酸+過酸化水素溶解液	3516	411.9	
	第二工程	コバルト溶媒抽出	有機相 3496	有機相 0.37	水相 411.5
		逆抽出後水相 (コバルト溶液)	3494	0.350	
実施例 2	第一工程	溶解前LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub> 中の金属イオン重量	3017	2413	
		硫酸+過酸化水素溶解液	3017	2413	
	第二工程	コバルト溶媒抽出	有機相 2999	有機相 0	水相 2413
		逆抽出後水相 (コバルト溶液)	2994	0	0.28
		ニッケル溶媒抽出	有機相 17.05	有機相 2412	水相 1.03
実施例 3	第一工程	硫酸溶解液	2181	273.9	
	第二工程	マンガン溶媒抽出	有機相 2169	有機相 0.34	水相 273.6
		逆抽出後水相 (マンガン液)	2161	0.320	
実施例 4	第一工程	溶解前LiCoO <sub>2</sub> 中の金属イオン重量	3915	460.1	
		残査中の金属イオン重量	404.1	33.30	
		硫酸+過酸化水素溶解液	3511	426.8	

[0037]  
[Table 2]



表 1 (続き)

実施例 4	第二工程	コバルト溶媒抽出	Co	Li
			有機相 3412	有機相 0.33
		逆抽出後水相 (コバルト溶液)	3410	0.340
実施例 5	第一工程	溶解前LiCoO <sub>2</sub> 中の金属イオン重量	Co	Li
		残査中の金属イオン重量	3911	460.9
		硫酸+過酸化水素溶解液	309.0	36.20
		コバルト溶媒抽出	3602	424.7
	第二工程		有機相 3455	有機相 0.30
		逆抽出後水相 (コバルト溶液)	3413	0.280
実施例 6	第一工程	溶解前LiCoO <sub>2</sub> 中の金属イオン重量	Co	Li
		残査中の金属イオン重量	3915	461.1
		硫酸+過酸化水素溶解液	274.0	33.00
		コバルト溶媒抽出	3641	428.1
	第二工程		有機相 3475	有機相 0.30
		逆抽出後水相 (コバルト溶液)	3436	0.290
実施例 7	第一工程	溶解前LiCoO <sub>2</sub> 中の金属イオン重量	Co	Li
		残査中の金属イオン重量	3899	458.5
		硫酸+過酸化水素溶解液	382.0	47.50
		コバルト溶媒抽出	3517	411.0
	第二工程		有機相 3421	有機相 0.27
		逆抽出後水相 (コバルト溶液)	3398	0.260

[0038]

[Effect of the Invention] As shown in Table 1, according to the extract approach of this invention, valuable metals, such as cobalt and nickel, are recoverable from the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries by very high extractability.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-287864

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 K 3/00  
B 0 1 D 11/04  
C 2 2 B 23/00  
26/12

識別記号  
1 0 8

F I  
C 0 9 K 3/00  
B 0 1 D 11/04  
C 2 2 B 26/12  
23/04

1 0 8 E  
B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-95949

(22) 出願日 平成9年(1997)4月14日

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社  
東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(72) 発明者 渡辺 努

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化  
学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 杉矢 正

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化  
学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 佐野 夏博

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化  
学工業株式会社研究開発本部内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極活物質からの有価金属の回収方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池用正極活物質から、コバルト、ニッケル等の有価金属を高い抽出率で回収する。

【解決手段】 リチウムイオン二次電池用正極活物質に鉍酸と過酸化水素又は鉍酸と過酸化水素との混合液を加えた後、溶出液を分離する第1工程、次いで分離した溶出液に金属抽出剤を含有する有機溶媒と接触させて抽出分離処理を行う第2工程、次いで抽出液有機溶媒相に鉍酸を接触させて逆抽出分離する第3工程を行う。

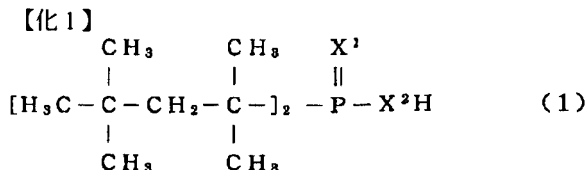
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオン二次電池用正極活物質に  
 鉍酸又は鉍酸と過酸化水素との混合液を加えた後、溶出  
 液を分離する第 1 工程、次いで分離した溶出液に金属抽  
 出剤を含有する有機溶媒を接触させて抽出分離処理を行  
 う第 2 工程、次いで抽出液有機溶媒相に鉍酸を接触させ  
 て逆抽出分離する第 3 工程よりなることを特徴とする、  
 リチウムイオン二次電池用正極活物質からの有価金属の  
 回収方法。

【請求項 2】 第 2 工程を経たラフィネート（水溶液  
 相）に、さらに金属抽出剤を含有する有機溶媒を接触さ  
 せて抽出分離処理を行う工程、次いで抽出液有機溶媒相  
 に鉍酸を接触させて逆抽出分離する工程を行うことによ  
 り、異種の有価金属を別々に回収することを特徴とす  
 る、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活  
 物質からの有価金属の回収方法。

【請求項 3】 第 1 工程で分離された溶出溶液中に残存  
 する過酸化水素を還元剤で分解した後第 2 工程に付する  
 ことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイ  
 オン二次電池用正極活物質からの有価金属の回収方法。

【請求項 4】 金属抽出剤は、下記一般式（1）：



（式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  は酸素原子または硫黄原子を示す。但  
 し、 $\text{X}^1$  と  $\text{X}^2$  は同じであっても又は異なってもよい。）  
 で表されるビス（1, 1, 3, 3-テトラメチルプ  
 チル）ホスフィン酸化合物である、請求項 1 ないし 3 項  
 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用正極  
 活物質からの有価金属の回収方法。

【請求項 5】 リチウムイオン二次電池用正極活物質中  
 の有価金属、鉍酸および過酸化水素のモル比が、それぞ  
 れ 1 : 1 : 1 ~ 1 : 5 : 5 の範囲内である、請求項 1 ない  
 し 4 項のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電  
 池用正極活物質からの有価金属の回収方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオン二  
 次電池用正極活物質から有価金属の回収方法に関するも  
 のである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、リチウムイオン二次電池はエネル  
 ギー密度が高く小型で軽量であるという特徴から携帯電話、  
 PHS、携帯用のパーソナルコンピュータを中心に  
 その需要は急速に伸びている。更に、今後は大型のエネ  
 ルギー貯蔵用媒体として、電気自動車の動力源として活  
 用されることも期待されている。リチウムイオン二次電

池は、その正極材としては高起電力を持つ  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のリチウム含有  
 遷移金属酸化物が利用されており、現在、比較的合成が  
 容易かつ安定な  $\text{LiCoO}_2$  が正極に主に採用されている。

【0003】 しかしながら、Co を筆頭に Ni 等は希少  
 金属であり、またこれらは経済資源偏在などの問題か  
 ら、材料コストが高く、かかる貴金属を回収すること  
 は、資源の有効利用方法としては極めて重要なことであ  
 る。今までに、これら貴金属を回収する方法として、廃  
 リチウム二次電池より Co 等の貴金属原子を回収する方  
 法が幾つか提案されている。例えば、使用済み二次電池  
 を焙焼し、次に粉碎し、篩分けし又は篩下を磁力選別す  
 る方法（特開平 6-322452 号公報、特開平 6-3  
 46160 号公報、特開平 7-245126 号公報）、  
 また同様に焙焼し、粉碎し、次いで篩分けし、酸処理し  
 た後、アルカリを添加して Co、Ni 等を炭酸塩、水酸  
 化物として沈殿回収する方法（特開平 7-207349  
 号公報）等が挙げられる。

【0004】 また、ニッケルとコバルトを精製分離する  
 方法として溶媒抽出法が以前より知られているが、例え  
 ば第一〜三級アミンまたは第四級アンモニウム塩を用い  
 る方法（特開昭 50-57022 号公報、特開昭 54-  
 68720 号公報）、ジアルキルホスフィンから誘導され  
 るジアルキルホスフィン酸化合物（特開昭 57-73  
 142 号公報、特開昭 57-73143 号公報、特開昭  
 61-44139 号公報、特開平 1-315384 号公  
 報、特開平 6-264156 号公報）等が知られてい  
 る。また、コバルト酸リチウム等の正極剤を製造する時  
 に、リチウムイオン二次電池の規格値を外れたオフスペ  
 ックや製造ミス等による廃コバルト酸リチウム等からコ  
 バルトを回収する必要がでてきている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、上記事  
 実に鑑み、リチウムイオン二次電池用正極活物質中に存  
 在する貴金属の分離回収方法について鋭意研究を行った  
 結果、該化合物を鉍酸又は鉍酸と過酸化水素との混合液  
 で溶解させた溶出液に、有価金属抽出剤を接触させるこ  
 とにより、それぞれの有価金属を分離回収できることを  
 確認し、本発明を完成した。

## 【0006】

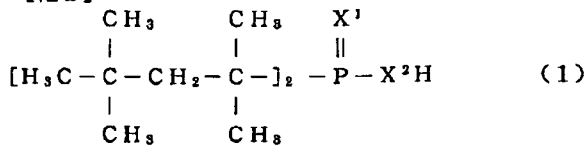
【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、その  
 第 1 は、リチウムイオン二次電池用正極活物質に鉍酸又  
 は鉍酸と過酸化水素との混合液を加えた後、溶出液を分  
 離する第 1 工程、次いで分離した溶出液に金属抽出剤を  
 含有する有機溶媒と接触させて抽出分離処理を行う第 2  
 工程、次いで抽出液有機溶媒相に鉍酸を接触させて逆抽  
 出分離する第 3 工程よりなることを特徴とする、リチウ  
 ムイオン二次電池用正極活物質からの有価金属の回収方  
 法を提供するものである。

【0007】さらに又本発明の第2は、前記の第2工程を経たラフィネート（水溶液相）に、さらに金属抽出剤を含有する有機溶媒と接触させて抽出分離処理を行う工程、次いで抽出液有機溶媒相に鉱酸を接触させて逆抽出分離する工程を行うことにより異種の有価金属を別々に回収することを特徴とする、前記に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質からの有価金属の回収方法を提供するものである。

【0008】さらに本発明の第3は、第1工程で分離された溶出溶液中に残存する過酸化水素を還元剤で分解した後第2工程に付することを特徴とする、前記のリチウムイオン二次電池用正極活物質からの有価金属の回収方法を提供するものである。さらに本発明の第4は、金属抽出剤として、下記一般式（1）：

【0009】

【化2】



【0010】（式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は酸素原子または硫黄原子を示す。但し、 $\text{X}^1$ と $\text{X}^2$ は同じであっても又は異なってもよい。）で表されるビス（1,1,3,3-テトラメチルブチル）ホスフィン酸化合物を使用する、前記のリチウムイオン二次電池用正極活物質からの有価金属の回収方法を提供するものである。

【0011】さらに又本発明の第5は、リチウムイオン二次電池用正極活物質中の有価金属、鉱酸および過酸化水素のモル比が、それぞれ1：1：1～1：5：5の範囲内である、前記のリチウムイオン二次電池用正極活物質からの有価金属の回収方法を提供するものである。

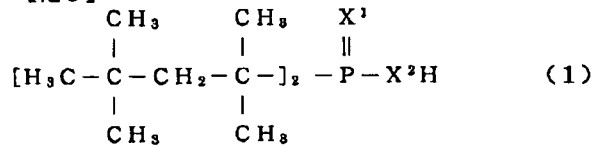
【0012】

【発明の実施の形態】以下本発明をさらに詳細に説明する本発明の方法における処理の対象となるリチウムイオン二次電池用正極活物質とは、正極活材たる $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物などの製造工程中から生成する不良品又は品質管理上の抜取検査処理品、製品の規格外のオフスペック等などをいう。リチウムイオン二次電池正極剤中の有価金属とは、リチウムイオン二次電池正極剤の種類によっても異なるが、例えばAlやCo、Ni、Mn（以下「Co等」という）であるが、主として $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNixCo}_y\text{O}_2$ からもたらされるCo等の有価金属成分をいう。

本発明のかかる化合物中からの有価金属抽出剤は、含リン系化合物及びカルボン酸化合物、アルキルスルホン酸化合物、三級アミン化合物、キレート系化合物であるが、好ましくは含リン化合物であり、更に好ましくは一般式（1）：

【0013】

【化3】



【0014】（ $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は前記に定義したとおり）で表されるビス（1,1,3,3-テトラメチルブチル）ホスフィン酸化合物、例えばビスー（1,1,3,3-テトラメチルブチル）ホスフィン酸、ビスー（1,1,3,3-テトラメチルブチル）モノチオホスフィン酸、ビスー（1,1,3,3-テトラメチルブチル）ジチオホスフィン酸等である。

【0015】また、その他の有価金属抽出剤としては、含リン化合物、例えば、ジー（2-エチルヘキシル）リン酸、ジー（n-ブチル）リン酸、ジー（n-プロピル）リン酸、ジー（n-アミル）リン酸、ジー（2-エチルブチル）リン酸、ジー（2-エチルデシル）リン酸、ジー（2-エチルドデシル）リン酸、ビスー（2,4,4-トリメチルペンチル）リン酸等のリン酸エステル、2-エチルヘキシルホスホン酸-モノ-2-エチルヘキシルエステル、1-メチルヘプチルホスホン酸-モノ-1-メチルヘプチルエステル、1-メチルヘプチルホスホン酸-モノ-2-エチルヘキシルエステル等のホスホン酸エステル、ジー（2,4,4-トリメチルペンチル）ホスフィン酸、ジー（2-エチルヘキシル）ホスフィン酸、ジー（n-オクチル）ホスフィン酸、ジー（2-メチル-5-ヘキセニル）ホスフィン酸、ジー（p-メチルシクロヘキシル）ホスフィン酸、ジー（シクロヘキシル）ホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ジー（p-エチルフェニル）ホスフィン酸、ジー（p-メチルフェニル）ホスフィン酸、ジー（2-メチル-5-ヘキセニル）ホスフィン酸、ジー（2-メチル-5-ヘキセニル）ホスフィン酸、ジー（2-メチル-5-ヘキセニル）ホスフィン酸等のホスフィン酸等が挙げられる。また、カルボン酸化合物としては、Versatic 9、Versatic 911、ナフテン酸等が挙げられる。アルキルスルホン酸化合物としては、5,8-ジノニルナフチル硫酸、三級アミンとしては、例えばトリ-n-オクチルアミン、トリ-イソオクチルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリ-イソデシルアミン、トリ-ドデシルアミン、トリ-トリデシルアミン、N-デシル-N-オクチル-ドデシルアミン等が挙げられる。

【0016】キレート化合物としては、2-ヒドロキシ-5-ドデシルベンゾフェノンオキシム、2-ヒドロキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシム、2-ヒドロキシ-3-クロロ-5-ノニルベンゾフェノンオキシム、5-ドデシルサリチルアルドオキシム、2-ヒドロキシ-5-ノニルベンジルフェノンオキシム、5-ノニル-

サリチルアルドオキシム、2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム等が挙げられる。

【0017】本発明の特徴である有価金属の回収方法は、(1)リチウムイオン二次電池用正極活物質に、鉍酸又は鉍酸と過酸化水素との混合液を加えた後、溶出液を分離する第1工程、(2)次いで分離した溶出液に、金属抽出剤を含有する有機溶媒を接触させて抽出分離処理を行う第2工程、(3)次いで抽出液有機溶媒相に、さらに鉍酸を接触させて逆抽出分離する第3工程、よりなる回収方法である。

【0018】さらに前記(2)の第2工程でのラフィネート(水溶液相)に他の有価金属がなお残存する場合に、残存する有価金属を抽出するに適した条件にして、金属抽出剤を含有する有機溶媒をさらに接触させて抽出分離処理を行う工程(2')、次いでこの抽出液有機溶媒相に、さらに鉍酸を接触させて逆抽出分離する工程(3')を行って、異種の有価金属を別々に回収する方法である。

【0019】かかる第1工程は、初めに正極活物質を鉍酸又は鉍酸と過酸化水素との混合物で溶解させることが重要なことになる。使用する鉍酸は塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸などであり、工業的に入手できるものであれば特に制限されるものではない。リチウムイオン二次電池用正極活物質中に含まる元素としてCoとNiが存在する場合は、何れの化合物であっても、鉍酸のみでは溶解することができず、鉍酸と過酸化水素との混合水溶液でないと完全に溶解させることはできない。これは、酸共存下における過酸化水素の還元力によりCoとNiの酸化数が3価から2価に還元されることにより、酸性溶液に溶解されるものと考えられる。それに対して、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等のマンガン酸リチウムは、鉍酸のみで溶解することが出来るが、一部CoやNiを含むものは過酸化水素を同様に添加する必要がある。

【0020】かかる正極活物質と鉍酸又は鉍酸と過酸化水素の混合物との反応・溶解温度は、特に限定される物ではないが、通常0~100℃、好ましくは25~60℃であり、反応・溶解時間は、通常5分~10時間、好ましくは0.5~2時間である。また、正極活物質中の有価金属、鉍酸および過酸化水素の反応・溶解時のモル比は、それぞれ、1:1:1~1:5:5、好ましくは1:1:1~1:2:2である。使用する過酸化水素の量は、該正極活物質を完全に溶解させるために、使用する過酸化水素の量は多いほどよいが、後の溶媒抽出の際問題となるために、残存過酸化水素を最小限に抑える必要がある。

【0021】過酸化水素が残存すると、2価のコバルトイオンは容易に3価に酸化される。3価のコバルトイオンはその強い酸化力により、抽出剤及び希釈剤を酸化し、特に炭化水素系の希釈剤は長期にわたる使用中に酸化を受けて一部カルボン酸になり、抽出の際、相分離や

選択性の低下といった問題を引き起こす原因となることから、残存する過酸化水素を極力除くことが好ましい。したがって、過酸化水素を使用した場合、該溶解液中に残存する過酸化水素を分解するために10~1000倍モル、好ましくは10~100倍モルの還元剤を添加する。使用する還元剤は、例えばアスコルビン酸、次亜リン酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムなどであり、工業的に入手できるものであれば特に制限されるものではない。この時の反応温度は、通常0~100℃、好ましくは25~60℃であり、反応時間は通常5分~10時間、好ましくは0.5~2時間である。

【0022】次いで、第2工程は、分離した溶出液をかかえる金属抽出剤を含有する有機溶媒と接触させて抽出分離処理を行うものである。金属抽出剤は、上記に挙げた抽出剤を使用することができるが、溶液中にCoとNiが共存している場合は、ビスー(1,1,3,3-テトラメチルブチル)ホスフィン酸により、溶液のpHを調整することにより容易に分離して回収することができるが、必要に応じてホスフィン酸化合物を選択すればよく、特に制限されるものではない。

【0023】かかる抽出剤の有機溶媒は、特に制限されるものではないが、たとえばトルエン、キシレン、ベンゼン、芳香族系、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ケロシン、n-パラフィンなどの脂肪族系など通常使用される水に不要な有機溶媒が使用可能である。これらの有機溶媒は、1種又は2種以上を混合しても良い。上記抽出剤と希釈剤との混合比(重量)は1:99~99:

1、好ましくは5:95~50:50が望ましい。抽出の際の上記酸処理液と抽出溶媒との容積比は特に限定されるものではないが、通常、20:1~1:20、好ましくは5:1~1:5が望まれる。抽出温度は、10~100℃好ましくは20~70℃が好ましい。抽出時間は5分~2時間、好ましくは30分~1時間である。

【0024】また、上記溶媒抽出の際、相分離を良くするために抽出系に高級アルコール及び中性リン酸エステル等の添加剤を加えることもできる。高級アルコールとしては、たとえばイソデカノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-ノナノール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等が挙げられる。

【0025】中性リン酸エステルとしては、例えばトリブチルホスフェート、ブチルホスホン酸ジブチルエステル、ジブチルホスフィンジブチルエステル、トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフィンオキサライド、トリオクチルホスフィンオキサライド等が挙げられる。上記の添加剤の使用量は、抽出溶媒に対し、1~50容量%、好ましくは2~20容量%が望まれる。

【0026】次いで、第3工程として、有価金属を含む抽出液有機溶媒相に鉍酸水溶液を接触させて逆抽出分離

する。使用する鉱酸は、塩酸、硫酸、硝酸等であり、その有機相との混合割合（容積）は20：1～1：20、好ましくは5：1～1：5、逆抽出温度は10～100℃、好ましくは20～70℃である。抽出時間は、5分～2時間、好ましくは0.5～1時間である。かかる処理によって有価金属を水相中に逆抽出し、更に有価金属を該水相から回収する。逆抽出後の有機相は、再度抽出に用いられ、繰り返し使用することができる。回収された有価金属は、高純度品であることから、リチウム二次電池用の原料として再度使用することが可能になる。

【0027】また、抽出後のラフィネート（水相）は高純度のリチウム溶液であり、炭酸ナトリウム又は／及び炭酸水素ナトリウムを加えるなど公知の方法により分離精製することができる。抽出方法は、通常抽出剤を含有する有機溶媒を、有価金属を含有する水溶液とを接触混合し、該水溶液から所望の有価金属を選択的に有機溶媒相に抽出することにより行なわれるが、その接触方法はミキサーセトラーの様な装置を用いて連続的に多段処理することが工業的には好ましい。

【0028】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに説明する。

（実施例1）攪拌機、温度計、滴下ロート、コンデンサーを備えた300mL 4つ口フラスコに、リチウムイオン二次電池用正極活物質の規格外品より得られた $\text{LiCoO}_2$  6.50g (66.3mmol)、16N硫酸10mL、純水85mLを入れておき、35%過酸化水素水5.0gを室温で滴下した。滴下後100℃で1時間反応・溶出させ、溶出液を室温まで冷却した後、未溶出のコバルト酸リチウムを濾別した。残渣のコバルト酸リチウムの重量より、溶出液中には90%のコバルト酸リチウムが溶解していることがわかった。また、同溶出液を1/10N過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ、過酸化水素が100ppm残存していた。そこで、同水溶液にアスコルビン酸90.6mg (0.515mmol)を加え残存している過酸化水素を還元した。300mL三角フラスコに、上記の還元処理後の水溶液と抽出溶媒であるビス（1,1,3,3-テトラメチルブチル）ホスフィン酸を14.5重量%含むn-ヘキサン溶液とをO/A容積比1：1で混合して、28%アンモニア水でpHを5.4に調整し室温で1時間接触した後、該有機相と水相を分液ロートに移し30分静置し、分液した。300mL三角フラスコに該有機相と1N硫酸水溶液を、O/A容積比1：1で混合し、室温で1時間接触させ逆抽出を行い、30分静置した後、有機相と水相を分離した。抽出後の水相と逆抽出後の水相中のコバルトイオン濃度をICP分析法でリチウムイオン濃度を原子吸光分析法で測定した。結果を表1に示す。

【0029】（実施例2）攪拌機、温度計、滴下ロート、コンデンサーを備えた300mL 4つ口フラスコに

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  5.00g (51.0mmol)、16N硫酸10mL、純水85mLを入れておき、35%過酸化水素水5.0gを室温で滴下した。滴下後100℃で1時間反応・溶出させ、溶出液を室温まで冷却した。同溶出液を1/10N過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ、過酸化水素が4.23%残存していた。そこで、同溶出液にアスコルビン酸38.3g (218mmol)を加え、残存している過酸化水素を還元した（第1工程）。かかる還元処理後の水溶液と、抽出溶媒であるビス（1,1,3,3-テトラメチルブチル）ホスフィン酸を14.5重量%含むn-ヘキサン溶液とをO/A容積比1：1で混合して、接触のpHを5.3に調整しコバルトを抽出した（第2工程）。かかる有機相を1N硫酸水溶液をO/A容積比1：1で混合し、室温で1時間接触させ逆抽出を行い、30分静置した後、有機相と水相を分離し、コバルトを分離回収した（第3工程）。

【0030】更に、ニッケルを含有する第2工程でのコバルト抽出後のラフィネート（水溶液相）と、抽出溶媒であるビス（1,1,3,3-テトラメチルブチル）ホスフィン酸を14.5重量%含むn-ヘキサン溶液とをO/A容積比1：1で混合して、28%アンモニア水でpHを8.5に調整し、室温で1時間接触した後、有機相と水相を分液ロートに移し30分静置し、分液した（第2'工程）。かかる有機相を1N硫酸水溶液をO/A容積比1：1で混合し、室温で1時間接触させ逆抽出を行い、30分静置した後、有機相と水相を分離しコバルト抽出後のラフィネートからニッケルを分離回収した（第3'工程）。結果を表1に示す。

【0031】（実施例3）攪拌機、温度計、滴下ロート、コンデンサーを備えた300mL 4つ口フラスコに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  5.00g (39.7mmol)、16N硫酸10mL、純水85mLを入れ、100℃で1時間反応させ、反応液を室温まで冷却した。かかる処理後の水溶液と抽出溶媒であるビス（1,1,3,3-テトラメチルブチル）ホスフィン酸を14.5重量%含むn-ヘキサン溶液とをO/A容積比1：1で混合して、接触のpHを8.09に調整した以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0032】（実施例4）抽出溶媒に20.5重量%のトリイソオクチルアミンのキシレン溶液を用いて、接触のpHを0.8に調整した以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0033】（実施例5）抽出溶媒に20.0重量%の5,8-ジエチルー7-ヒドロキシー-6-オドデカノンオキシムのケロシン溶液を用いて、接触のpHを6.1に調整した以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0034】（実施例6）抽出溶媒に11.7重量%のナフテン酸のケロシン溶液を用いて、接触のpHを8.

4に調整した以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0035】(実施例7)抽出溶媒に16.1重量%のジ- (2エチルヘキシル) リン酸のケロシン溶液を用い\*

\* て、接触のpHを6.5に調整した以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0036】  
【表1】

表1 各工程におけるコバルト、リチウムイオン重量(μg)

実施例	工程	Li		Co		Ni		Li	
		溶解前	抽出後	溶解前	抽出後	溶解前	抽出後	溶解前	抽出後
実施例1	第一工程	3912	458.3	3912	458.3	3017	2413	3017	2413
	第二工程	396.0	46.39	396.0	46.39	3017	2413	3017	2413
	第三工程	3516	411.9	3516	411.9	2999	0	2999	0
	第四工程	3496	0.37	3496	0.37	17.05	0	17.05	0
実施例2	第一工程	3912	458.3	3912	458.3	3017	2413	3017	2413
	第二工程	396.0	46.39	396.0	46.39	3017	2413	3017	2413
	第三工程	3516	411.9	3516	411.9	2999	0	2999	0
	第四工程	3496	0.37	3496	0.37	17.05	0	17.05	0
実施例3	第一工程	3912	458.3	3912	458.3	3017	2413	3017	2413
	第二工程	396.0	46.39	396.0	46.39	3017	2413	3017	2413
	第三工程	3516	411.9	3516	411.9	2999	0	2999	0
	第四工程	3496	0.37	3496	0.37	17.05	0	17.05	0
実施例4	第一工程	3912	458.3	3912	458.3	3017	2413	3017	2413
	第二工程	396.0	46.39	396.0	46.39	3017	2413	3017	2413
	第三工程	3516	411.9	3516	411.9	2999	0	2999	0
	第四工程	3496	0.37	3496	0.37	17.05	0	17.05	0

【0037】

【表2】

表 1 (続き)

実施例 4	第二工程	コバルト溶媒抽出	Co		Li	
		逆抽出後水相 (コバルト溶液)	有機相 3412	水相 99.0	有機相 0.33	水相 426.3
			3410		0.340	

11

実施例 5	第一工程	溶解前LiCoO <sub>2</sub> 中の金属イオン重量	Co		Li	
		残査中の金属イオン重量	3911			460.9
第二工程		硫酸+過酸化水素溶解液	309.0			36.20
		コバルト溶媒抽出	3602			424.7
			有機相 3455	水相 147.0	有機相 0.30	水相 424.4
		逆抽出後水相 (コバルト溶液)	3413		0.280	

実施例 6

第一工程	溶解前LiCoO <sub>2</sub> 中の金属イオン重量	Co		Li	
	残査中の金属イオン重量	3915			461.1
第二工程	硫酸+過酸化水素溶解液	274.0			33.00
	コバルト溶媒抽出	3641			428.1
		有機相 3475	水相 166.0	有機相 0.30	水相 427.8
	逆抽出後水相 (コバルト溶液)	3436		0.290	

実施例 7

第一工程	溶解前LiCoO <sub>2</sub> 中の金属イオン重量	Co		Li	
	残査中の金属イオン重量	3899			458.5
第二工程	硫酸+過酸化水素溶解液	382.0			47.50
	コバルト溶媒抽出	3517			411.0
		有機相 3421	水相 96.0	有機相 0.27	水相 410.7
	逆抽出後水相 (コバルト溶液)	3398		0.260	

12

【0038】

【発明の効果】表1から判るように、本発明の抽出方法によれば、極めて高い抽出率で、リチウムイオン二次電

池用正極活物質から、コバルト、ニッケル等の有価金属を回収することができる。